

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01253780 A**(43) Date of publication of application: **11.10.89**

(51) Int. Cl.

G03G 15/16
G03G 9/08
(21) Application number: **63081940**(22) Date of filing: **01.04.88**(71) Applicant: **CANON INC**
(72) Inventor:
KURIBAYASHI TETSUYA
KITAMORI NAOTO
UCHIIDE HITOSHI
OCHI TOSHIYUKI
ONO MANABU
KUWAJIMA TETSUTO
(54) **IMAGE FORMING METHOD**

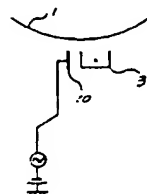
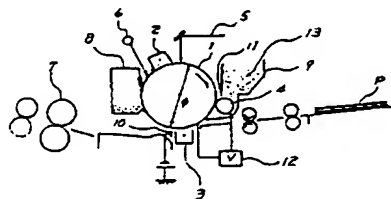
(57) Abstract:

PURPOSE: To electrostatically transfer a toner image on an electrostatic image holding body onto transfer material under the negative ratio of a primary electrified field to a transfer electrified field by employing negatively electrified toner and one-component developer which includes resin particles possessing a prescribed particles diameter and triboelectrification characteristic.

CONSTITUTION: A primary charger 2 negatively charges the surface of a photosensitive drum 1, and a latent image is formed with light from a light source or laser beam by exposure 5 and reversely developed with the negatively electrified toner and the one-component magnetic developer 13 including the resin particles possessing a mean particle diameter of 0.1-1.0 μ m and a triboelectrification characteristic of +50-+60 μ C/g by means of a developing device 9. When in this developing part, a bias is impressed between the drum 1 and a sleeve 4 to carry a transfer paper P to a transfer charger 3, it positively electrifies the back of the transfer paper P (opposite to the drum 1) to electrostatically transfer the negatively charged toner on the drum 1 onto the transfer paper P. After the charger 3 passes by, a

destaticizing brush 10 destaticizes charges on the surface to separate the transfer paper P.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2568244号

(45)発行日 平成 8 年(1996)12月25日

(24)登録日 平成 8 年(1996)10月 3 日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/097		G 0 3 G	9/08 3 5 1
	9/08			15/16 1 0 2
	15/16	1 0 2		9/08 3 7 5

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願昭63-81940
(22)出願日 昭和63年(1988)4月1日
(65)公開番号 特開平1-253780
(43)公開日 平成1年(1989)10月11日

(73)特許権者 999999999
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)発明者 栗林 哲哉
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内
(72)発明者 北森 直人
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内
(72)発明者 内出 仁志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内
(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

審査官 井上 彌一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 画像形成方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電像保持体上の静電荷像を一成分系現像剤で現像し、静電像保持体上に形成されたトナー画像を転写材へ静電転写する画像形成方法において、(i) 負帯電性トナー100重量部、(ii) 平均粒径0.1乃至1.0 μ mを有し且つ+50乃至+600 μ c/gのトリボ荷電特性を有する樹脂粒子0.1~3.0重量部及び(iii) 疎水化度が90%以上であり、トリボ荷電特性が-100乃至-300 μ c/gの、シランカップリング剤、シリコンオイル又は両方で処理されているシリカ微粉体0.01~3重量部を少なくとも含有し、該シリカ微粉体と該樹脂粒子との混合割合が1:0.1~1:100である一成分系現像剤を使用し、一次帯電電界 V_{pr} と転写帯電電界 V_{tr} との比 (V_{tr}/V_{pr}) が負となる条件下で静電像保持体上のトナー画像を転写材へ静電転写することを特徴とする画像形成方法。

2

【請求項2】 一次帯電電界 V_{pr} と転写帯電電界 V_{tr} との比 (V_{tr}/V_{pr}) の絶対値が0.5乃至1.6の条件下でトナー画像を転写材へ静電転写する特許請求の範囲第1項の画像形成方法。

【請求項3】 トナー画像を転写材へ静電転写するための転写工程に次いで、除電手段による除電工程が転写材に対しておこなわれる特許請求の範囲第1又は2項の画像形成方法。

【請求項4】 除電手段が除電ブラシまたは除電針である特許請求の範囲第1乃至3項のいずれかの画像形成方法。

【請求項5】 静電像保持体が直径50mm以下の感光ドラムであり、曲率分離によって転写材が感光ドラムから剥離される特許請求の範囲第1乃至4項のいずれかの画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、負帯電性トナーと正帯電性樹脂粒子を含有する一成分現像剤を使用する画像形成方法に関し、詳細には、静電像担持体上のトナー画像を良好に転写材へ転写する工程を有する画像形成方法に関する。

【背景技術】

従来、電子写真装置においては、非露光部に対して現像を行なう正現像方法が一般的である。これは、原稿よりの反射光を光学処理した後に感光体上に投影される為、反射光のない（原稿の文字部）非露光部に対し、現像を行なうものである。

最近、電子写真システムの用途が複写像を得る事以外に、コンピューターの出力に用いられるプリンター等に用いられるようになった。プリンタ用途の場合、発光体（半導体レーザー等）が、画像信号に従ってオン・オフ（ON-OFF）され、その光が感光体上に投影される。この際、通常、印字率（1頁当りの印字面積の割合）は3割以下であり、文字部分に対して露光を行なう方式（反転現像）が発光体寿命の点で優位である。

また、反転現像は、同一原稿より、ポジ画像およびネガ画像を出力する様な装置（例えば、マイクロフィルム出力装置）に用いられ、さらに同一装置内で、2色以上の現像を行なう為に正規現像および反転現像を組み合わせている装置等に使用されるようになった。

しかしながら、反転現像には次の様な問題点がある。通常の現像（以下、正現像）における転写電界は、一次帯電と同極性であり、画像担体（以下紙等）通過後、転写電界が感光体上に印加されてもその影響は、イレース露光（第1図中（6））で消去される。

一方、反転現像における転写電界は、一次帯電と反対極性であり、紙等通過後も、転写電界を印加すると感光体上に反対極性の帯電が起り、イレース露光では消去できず、画像に濃淡となってあらわれる。これは、「紙跡」と称される現像である。

紙跡対策としては、特開昭60-256173号公報に見られる様に紙等が通過した後、転写電流を下げる等の手段があるが、この方法は、種々の部品（マイクロスイッチ等）が必要であり、装置が複雑化するとともに装置原価が高くなる。また、転写電界を下げて感光体上に反対極性の帯電が起らない範囲にする手段が考えられる。しかしながら、この方法では転写効率を下げる為、転写不良に伴う画質低下が起る。反転現像法の他の併害としては、感光体と紙等とが反対極性に帯電されている為、強電界により帯電させた場合に感光体と紙等とが、静電的に吸着し、転写工程終了後も分離せず、次工程（クリーニング工程等）にまで、紙等が入り込み紙詰り等を引起す。これは、「巻付」と称される現像である。巻付対策としては、特開昭56-60470号公報に見られる様に感光体と紙等との密着を防ぐ手段がある。しかしながら、反

転現像に於いて、この方法は必ずしも有効ではない。すなわち、これは、反転現像の転写工程の分離時における密着が、正現像方式に較べ強い為と考えられる。別の方法としては米国特許3,357,400明細書等に見られる様に、分離の補助手段として、分離帯電またはベルト分離を具備する装置がある。これにより、巻付現像に対しては効果があるものの、紙跡現象に対しては、効果はない。これは、分離帯電は、転写帯電に較べて小さく、感光体上の電位にまで影響しない事による。

別の手段としては、転写電界を下げて静電吸着力を下げる手段があるが、この方法は、前述のように転写不良に伴う画質低下が起りやすい。また、転写電界を下げると、転写効率の低下が起り、転写に不利なハガキ、OH P用フィルム等の多様なニーズに答えられない。また転写電界を下げると、画像の輪郭部分、線画部分の如き、現像剤が集中しやすい部分（エッジ現像部分）で、転写不良の一部である「転写なか抜け」が起る。これは、エッジ現像部は通常部に較べ現像剤が多く、現像剤凝集が起りやすく、転写電界に対する応答が下がる為と考えられ、そのため、潜像に忠実である高品位な画像を得るのが困難になるという問題点を有している。

【発明の目的】

本発明の目的は、上述の問題点を解決した画像形成方法を提供することにある。

本発明の目的は、反転現像方法のような低転写電界による転写が必要な画像形成方法において、転写担体の条件によらず、潜像に忠実である高品位な画像が得られる転写工程を有する画像形成方法を提供することにある。

本発明の目的は、「紙跡」、「巻付」、「転写なか抜け」等の現象がないか、または、該現象が抑制されている画像形成方法を提供することにある。

本発明の目的は、厚い転写紙を用いてもカブリのない高品質な画像を与える現像剤を使用する画像形成方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は高温高湿等や低温低湿などの環境変化に対しても安定であり、常に良好な特性を発揮することのできる負帯電性磁性一成分現像剤を使用する画像形成方法を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、デジタル複写機、およびレーザービームプリンタ等に用いられるデジタル潜像の現像に適した負帯電性磁性一成分現像剤を使用する画像形成方法を提供することである。

本発明の目的は反転現像装置におけるような、低転写電界下においても中抜け現像を起こさず、耐久性が良好な画像形成方法を提供することにある。

【発明の概要】

本発明は、静電像保持体上の静電荷像を一成分系現像剤で現像し、静電像保持体上に形成されたトナー画像を転写材へ静電転写する画像形成方法において、(i) 負帯電性トナー100重量部、(ii) 平均粒径0.1乃至1.0 μ

mを有し且つ+50乃至+600 $\mu\text{C/g}$ のトリボ荷電特性を有する樹脂粒子0.1~3.0重量部及び (iii) 疎水化度が90%以上であり、トリボ荷電特性が-100乃至-300 $\mu\text{C/g}$ の、シランカップリング剤、シリコンオイル又は両方で処理されているシリカ微粉体0.01~3重量部を少なくとも含有し、該シリカ微粉体と該樹脂粒子との混合割合が1:0.1~1:100である一成分系現像剤を使用し、一次帯電電界 V_{pr} と転写帯電電界 V_{tr} との比(V_{tr}/V_{pr})が負となる条件下で静電像保持体上のトナー画像を転写材へ静電転写することを特徴とする画像形成方法に関する。

【発明の具体的説明】

本発明者らは、正帯電性を有する樹脂微粒子を一成分系現像剤に添加することにより、反転現象における転写工程で満足のいく結果を得ることが出来ることを見出した。

本発明の画像形成方法に使用される現像剤に添加される正帯電性樹脂微粒子は平均粒径が、0.1~1 μm であり、トリボ電荷量が+50 $\mu\text{C/g}$ 乃至+600 $\mu\text{C/g}$ 、好ましくは+100 $\mu\text{C/g}$ 乃至+600 $\mu\text{C/g}$ のものが用いられる。この樹脂粒子は、現像剤内にてトナー粒子表面に静電気力にて固定され、トナー粒子間およびトナー粒子と感光体表面間に、空隙を形成し付着力を減少させることにより静電転写を良好におこなうことが出来る、と考えられる。

平均粒径が、0.1 μm より小さいと、転写効率の改善が認められず、一方1 μm より大きいとトナー粒子表面に、安定して固定しない為、遊離して濃度低下、黒ボチ、カブリ等、現像上の問題点が発生する。また、帯電量が+50 $\mu\text{C/g}$ より低いと、トナー粒子表面に、安定して固定されないために、前述の如き現像上の問題が起り、一方+600 $\mu\text{C/g}$ より高いと、トナー粒子表面に静電的に固定されるものの、帯電性が高い為ラインが細る等の現像上の問題が起る。

正荷電性樹脂粒子の添加量はトナー100重量部に対し、0.1~3.0重量部、特に0.2~1.0重量部が好ましい。0.1重量部未満では、添加効果がなく、転写効率の改善が認められず、3.0重量部を越える場合は、余剰の樹脂粒子が現像剤に存在するようになり、現像上の問題が起る。樹脂粒子の帯電量は、次のようにして測定される。25℃、50~60%RHの環境下に1晩放置された樹脂微粒子0.2gと200~300メツシユに主体粒度を持つ、樹脂で被覆されていないキャリアー鉄粉(例えば、日本鉄粉社製FV200/300) 99.8gとを前記環境下でおよそ200c.c.の容積を持つアルミニウム製ボットに入れ、60分間混合したのち、400メツシユスクリーンを有するアルミニウム製のセルを用いて、0.5kg/cm²のブロー圧にて、ブローオフ法により樹脂微粒子の帯電量を測定する。樹脂粒子の平均粒径の測定はコールターカウンターN4(日科機製)にて、溶媒中に超音波により分散された状態で測定する。また、重合法等により得られた事実上単分散のも

のは走査型電子顕微鏡写真(S.E.M.像)により測定しても良い。

本発明に用いられる樹脂粒子は、現像剤と共に挙動していることを特徴としており、共に挙動することにより現像剤と感光体間の吸着力を調整することを特徴としている。これは、特開昭56-60470号公報における非画像に粒子を積極的に配して転写材と感光体間の吸着力を下げる方法とは全く異なるものである。

特開昭56-60470号公報の方法によれば、転写電界を下げることなく巻付現象を改善できるが、紙跡現象に対しては効果がなく、また低転写電界下で転写率を向上させる効果もないものである。

本発明に用いる転写工程としてはコロナ放電帯電器、当接ローラー帯電器等により発生する電界を用いる静電転写方式が挙げられる。転写の条件は次のように測定する。添付図面の第1図を参照しながら説明すると、画像形成装置からクリーニング装置8、現像器9、転写帯電器3等を取りはずし、静電像保持体である感光体(感光ドラム)1を、一次帯電器2で帯電させる。漏れ光を、実質的に完全に遮光して感光体1の1周分を帯電させた後に、感光体の表面電位を表面電位計で測定する。この時の表面電位の値を V_{pr} [V]とする。次に、感光体表面をアルコールを含浸した布等で拭いて、感光体表面を除電した後、一次帯電器2を取り外し、転写帯電器3を取り付けて、感光体1の1周分を帯電させた後に、感光体の表面電位を測定する。この時の表面電位の値を V_{tr} [V]とする。本発明において V_{tr}/V_{pr} の値は負であり、好ましくは V_{tr}/V_{pr} の絶対値

$$\left(\left| \frac{V_{tr}}{V_{pr}} \right| \right) \quad 30$$

が0.5~1.6であることが好ましい。該絶対値が0.5未満の場合は、転写電界が低くすぎて、転写時に画像劣化が起りやすく、一方該絶対値が1.6を越えると、転写電界が強すぎて、感光体が正に帯電しやすく、紙跡現象および巻付現象が発生しやすくなる。該絶対値

$$\left(\left| \frac{V_{tr}}{V_{pr}} \right| \right)$$

のより好ましい範囲は、0.9~1.4である。

本発明は、有機感光体(以下OPC感光体)を用いる画像形成方法(装置)に対し有効であり、OPC感光体が電荷発生層および電荷輸送層を少なくとも有する多層により構成されている積層型OPCを使用する反転現象方式の画像形成方法に対し、特に有効である。OPC感光体では、感光層が逆極性に帯電した場合、電荷の動きが鈍く、特に積層型OPCでは、この傾向が顕著になり、紙跡が発生しやすいことから、本発明は特に効果を発揮する。

本発明に用いる V_{pr} の値としては、-300~-1,000

〔V〕が好ましく、特に−500〜−900〔V〕が好ましい。−300〔V〕未満では現像時の電位差を確保することが困難であり、画像が不鮮明となりやすく、一方−1,000〔V〕を越える場合は、電界による感光層の絶縁破壊が起り、黒ボチ等の画質劣化が起りやすい。耐久性等より、−500〜−900〔V〕が特に好ましい。

本発明の画像形成方法は、機械的分離手段を使用せずに、転写材（紙等）の弾性力、感光体の曲率、除電ブラシ等の除電手段により、転写材を感光体から分離する、画像形成方法（装置）に対して特に有効である。機械的分離機構を持たない装置での分離状態は、転写条件に依存しており、巻付があらわれやすいので、本発明は特に効果を発揮する。

本発明は感光体1の直径（第1図中の「 ϕ 」が50mm以下の感光体を使用する画像形成方法（装置）に、特に有効である。 ϕ 50mm以下の感光ドラムが使用される装置では、小型化を意図しており、部品点数も少なくする必要があり、通常、分離工程は紙の弾性力のみによる分離および除電ブラシ7等により構成されている（第2図参照）。この際、除電工程は、紙等のみの除電を行っており、通常、感光体の表面電位に対しては、作用しない。

第1図を参照しながら、画像形成工程を説明する。一次帯電器2で感光体表面を負極性に帯電し、光源またはレーザ光による露光5によりイメージスキヤニングにより潜像を形成し、磁性ブレード11および磁石を内包している現像スリーブ4を具備する現像器9で一成分系磁性現像剤13で該潜像を反転現像する。現像部において感光ドラム1と現像スリーブ4との間で、バイアス印加手段によりバイアスが印加されている。転写紙Pが搬送されて、転写部にくると転写帯電器3により転写紙Pの背面（感光ドラム側と反対面）から正極性の帯電をすることにより感光ドラム表面上の負荷電性トナー像が転写紙P上へ静電転写される。転写帯電器3を通過直後に、除電ブラシ10により転写紙背面の電荷を除電しつつ、転写紙Pを感光ドラム1から曲率分離により分離する。曲率分離によって感光ドラム1から分離された転写紙Pは、加熱加圧ローラ定着器7により転写紙P上のトナー画像は、定着される。

また、転写工程後の感光ドラムに残留する一成分系現像剤は、クリーニングブレードを有するクリーニング器8で除去される。クリーニング後の感光ドラム1は、イレース露光6により除電され、再度、一次帯電器2による帯電工程から始まる工程が繰り返される。次に、本発明で使用される負荷電性トナーに関して述べる。

本発明においてトナーの結着樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ブ

体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、シリコン樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラル、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが、単独或いは混合して用いられる。

本発明においては、これらの樹脂の中でも、スチレン-アクリル系共重合体が好ましく用いられ、特にスチレン-アクリル酸n-ブチル（St-nBA）共重合体、スチレン-メタアクリル酸n-ブチル（St-nBMA）共重合体、スチレン-アクリル酸n-ブチル-メタアクリル酸2-エチルヘキシル（St-nBA-2EHMA）共重合体等が好ましく用いられる。

また、本発明に係るトナーに添加し得る着色材料としては、従来公知のカーボンブラック、銅フタロシアニン、鉄黒などが使用できる。

本発明に係る磁性トナーに含有される磁性微粒子としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、 γ -Fe₂O₃、フェライトなどの合金や化合物が使用できる。

これらの磁性微粒子は窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは2〜20m²/g、特に2.5〜12m²/g、さらにモース硬度が5〜7の磁性粉が好ましい。この磁性粉の含有量は、トナー量に対して10〜70重量%が良い。

また、本発明のトナーには必要に応じて荷電制御剤を含有しても良く、モノアゾ染料の金属錯塩；サリチル酸、アルキルサリチル酸、シアルキルサリチル酸またはナフトエ酸の金属錯塩等の負荷電制御剤が用いられる。

さらに、本発明に係る磁性トナーは体積固有抵抗が10¹⁰Ω・cm以上、特に10¹²Ω・cm以上であるのがトリボ電荷および静電転写性の点で好ましい。ここで言う体積固有抵抗は、トナーを100kg/cm²の圧で成型し、これに100V/cmの電界を印加して、印加後1分を経た後の電流値から換算した値として定義される。

本発明に使用される負荷電性磁性トナーのトリボ電荷

量は $-8\mu\text{C/g}$ 乃至 $-20\mu\text{C/g}$ を有する必要がある。 $-8\mu\text{C/g}$ に満たない場合は画像濃度が低い傾向にあり、特に高温下での影響が著しい。また $-20\mu\text{C/g}$ を越えると、トナーのチャージが高過ぎてライン画像等が細く特に低温下で貧弱な画像となる。

本発明の負帯電性トナー粒子とは、 25°C 、 $50\sim 60\text{RH}$ の環境下に1晩放置されたトナー粒子 10g と $200\sim 300$ メツシユに主体粒度を持つ、樹脂で被覆されていないキヤリアー鉄粉（例えば、日本鉄粉社製EFV200/300） 90g とを前記環境下でおよそ 200c.c. の容積を持つアルミニウム製ボット中で十分に（手で持って上下におよそ50回振とうする）混合し、 400 メツシユスクリーンを有するアルミニウム製のセルを用いて通常のブローオフ法により、トナー粒子のトリボ電荷量を測定する。この方法によって、測られたトリボ電荷が負になるトナー粒子を負帯電性のトナー粒子とする。

また、トナー粒子の体積平均粒子径は $5\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $7\sim 15\mu\text{m}$ が良い。個数分布における $4\mu\text{m}$ 以下の含有量は、 $2\%\sim 20\%$ 、好ましくは $2\sim 18\%$ が良い。

トナーの粒径の測定装置としてはコールターカウンターTA-II型（コールター社製）を用い、個数平均分布および体積平均分布を出力するインターフェイス（日科機製）およびCX-1パーソナルコンピュータ（キヤノン製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて $1\%\text{NaCl}$ 水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液 $100\sim 150\text{ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を $0.1\sim 5\text{ml}$ 加え、さらに測定試料を $0.5\sim 50\text{mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散機で約 $1\sim 3$ 分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アパチャーとして 100μ アパチャーを用いて $2\sim 40\mu$ の粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

本発明に係るトナーは、一般的に、次のようにして製造される。

①結着樹脂および場合により磁性体、着色剤としての染料などをヘンシエルミキサー等の混合機で均一に分散させる。

②上記により得た分散物をニーダー、エクストルーダー、ロールミル等で熔融混練する。

③混練物をカツターミル、ハンマーミル等で粗粉碎した後、ジェットミル等で微粉碎する。

④微粉碎物をジグザグ分級機等を用いて、粒径分布をそろえ、分級してトナーとする。

その他トナーの製造法として、重合法、カプセル法等を用いることが可能である。これらの製造法の概略を以下に述べる。

（重合法トナー）

①重合性モノマー、必要に応じて重合開始剤、着色剤等を水性分散媒中で造粒する。

②造粒されたモノマー組成物粒子を適当な粒子径に分級する。

③上記分級により得た規定内粒径のモノマー組成物粒子を重合させる。

④適当な処理をして分散剤を取り除いた後、上記により得た重合生成物を濾過、水洗、乾燥してトナーを得る。

（カプセルトナー）

①樹脂、必要に応じて磁性粉等を混練機等で混練し、熔融状態のトナー芯材を得る。

②トナー芯材を水中に入れて強く攪拌し、微粒子状の芯材を作成する。

③シエル材溶液中に上記芯材微粒子を入れ、攪拌しながら、貧溶媒を滴下し、芯材表面をシエル材で覆うことによりカプセル化する。

④上記により得たカプセルを濾過後、乾燥してトナーを得る。

次に平均粒径 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の樹脂粒子の製造法について述べる。本発明における樹脂粒子に用いる絶縁性樹脂は前述のトナーに用いる結着樹脂と同様のものが使用でき、スプレードライ法、懸濁重合法、乳化重合法、ソープフリー重合法、シード重合法、機械粉碎法など、球形微粒子を製造できる方法を用いることができる。この中で特に適しているものとして、残存乳化剤が皆無である為、トナーの帯電性を阻害せず粒子径分布の狭い重合体が得られる等々の利点を有しているソープフリー重合法が挙げられるが特に限定されるものではない。

本発明で使用される樹脂粒子としては、特にメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-メチル-N-フェニルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジンなどのモノマーを含有している組成物から合成された樹脂を用いることが好ましい。

樹脂粒子は、トナー粒子に対して逆極性に帯電していることが必須であり、必要に応じて粒子表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては、鉄、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、金、銀等の金属を蒸着法やメツキ法で表面処理する方法、または上記金属や磁性体、導電性酸化亜鉛等の金属酸化物などをイオン吸着や外添などにより固定される方法、顔料または染料さらには、重合体樹脂等々摩擦帯電可能な有機化合物をコーティングや外添などにより担持させても良い。

いずれにしても比抵抗が $10^8\sim 10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ の球形微粒子であることが好ましい。比抵抗が $10^8\Omega\cdot\text{cm}$ よりも低いものを用いると、特に高温高湿環境下においてトナー粒子の帯電量を著しく減少させることになり、結果として画像濃度が低下するので好ましくない。さらに、比抵抗が $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ よりも高いものを用いると紙上非画像部にトナー粒子の飛翔による“黒ボチ”カブリを生じやす

い。これは逆極性の球形微粒子の帯電量が著しく増加して、微粒子近傍に存在するトナー粒子を静電的に吸着しつつ反転現像される為と考えることができるが詳細は明らかではない。

樹脂粒子の粒径は、トナー粒子との接触面積が大きくなる必要があるのでトナー粒子径より小さい必要があり、12 μ m程度のトナー粒子に対しては0.1~1 μ mの範囲であることが好ましい。

また、球形微粒子はなるべく真球に近い方が現像剤の流動性や均一な帯電に有利である。

球形微粒子の添加量は絶縁性磁性トナーに対して0.1~3重量%、より好ましくは0.3~0.5重量%が良い。0.1重量%より少ないと添加効果が現われず、一方3重量%より多いと画像濃度低下を生じて好ましくない。

本発明における体積固有抵抗の測定は例えば第3図に示した装置で行なう。同図において、31は台座。32は押圧手段で、ハンドプレスに接続されていて、圧力計33が付属している。34は直径3.100cmの硬質ガラスセルで、中に試料35を入れる。36は真ちゅう製のプレスラムで、直径4.266cm、面積14.2857cm²。37はステンレス製の押棒で、半径0.397cm、面積0.496cm²で、プレスラム36からの圧力を試料35に加える。38は真ちゅう製の台、39および40はベークライト製の絶縁板。41はプレスハム36と台38に接続された抵抗計、42はダイヤルゲージである。

第3図の装置において、ハンドプレスに油圧20kg/cm²の圧力をかけると、試料には576kg/cm²の圧力がかかる。抵抗計41から抵抗を読み取り、試料の断面積をかけて、ダイヤルゲージ42から読み取った試料の高さで割って体積固有抵抗を求める。

本発明の画像形成方法に使用される現像剤は、さらに疎水性シリカ微粉末を含有していることが好ましい。

負帯電性磁性一成分現像剤の場合、シランカップリング剤、シリコンオイルまたは両方で処理された負帯電性疎水性シリカ微粉末および正帯電性樹脂微粒子を含有し、かつ負帯電性磁性トナー100重量部に対して前記シリカ0.01~3重量部でかつ前記樹脂微粒子0.02~3重量部の範囲内で含有することが好ましい。

本発明に用いるシリカ微粉末としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された、いわゆる乾式シリカまたはヒュームドシリカと称されるもので、その表面がシランカップリング剤および/またはシリコンオイルで処理されたシリカ微粉末である。

好ましいシランカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)が挙げられる。また、好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ50~1,000センチストークスのものが用いられ、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフエニルシリコンオイル、フツ素変性シリコンオイル等が好ましい。本発明の目的からして、-OH基、-COOH基、-NH

2基等を多く含有するシリコンオイルは好ましくない。

シリコンオイル処理の方法は公知の技術が用いられ、例えばシリカ微粉末とシリコンオイルとをヘンシエルミキサー等の混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカヘシリコンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉末とを混合し、溶剤を除去して作成しても良い。

本発明におけるシリカ微粉末の疎水化度は、以下の方法で測定された値を用いる。もちろん、本発明の測定法を参照しながら他の測定法の適用も可能である。

密栓式の容器に純水100mlおよび試料1gを入れ、振とう機にて10分間振とうする。振とう後は例えば数分間静置し、シリカ粉末層と水層が分離した後、水層を採取し、500nmの波長でシリカ微粉末を入れていないブランクの純水を基準として透過率を測定し、その透過率の値をもって処理シリカの疎水化度とするものである。

本発明におけるシリカ微粉末の疎水化度は、90%以上(より好ましくは93%以上)を有する。疎水化度がこれ以下であると、高温下でのシリカ微粉末の水分吸着により高品位の画像が得られなくなる。

また、上記シリカ微粉末は負帯電性のものである。

負帯電性のシリカ微粒子のトリボ値は次の方法で測定される。すなわち、25℃、50~60%RHの環境下に1晩放置されたシリカ微粉末2gと200~300メツシユに主体粒度を持つ、樹脂で被覆されていないキャリアー鉄粉(例えば、日本鉄粉社製EFV200/300)98gとを前記環境下でおよそ200c.c.の容積を持つアルミニウム製ボット中で十分に(手に持って上下におよそ50回振とうする)混合し、400メツシユスクリーンを有するアルミニウム製のセルを用いて通常のブローオフ法による、シリカ微粒子のトリボ電荷量を測定する。この方法によって、測られたトリボ電荷が負になるシリカ微粒子を負帯電性のシリカ微粒子と定義する。本発明においてトリボ電荷量が-100 μ c/g~-300 μ c/gであるシリカ微粒子が使用される。

上記シリカ微粒子はトナー粒子100重量部に対して0.01~3重量部のときに効果を発揮し、特に好ましくは、0.05~2重量部添加した際に優れた安定性を有する現像剤を提供するものである。

0.01重量部に満たない場合画像濃度低下の原因となり、また、3重量部を越えるとカブリが抑えられず好ましくない。

添加形態について好ましい態様を述べれば現像剤重量に対して0.01~1.5重量部の処理されたシリカ微粒子がトナー粒子表面に付着している状態があるのがよい。

本発明に用いられる前記シリカと前記樹脂粒子の重量部の比率がシリカ：樹脂微粒子=1:0.1~1:100の割合から成るものが好ましい。シリカ量1に対する樹脂微粒子の比率が0.1に満たないと、カブリに対する効果がほと

んどない。また、シリカ量1に対する樹脂微粒子の比率が100を越えると濃度低下の原因となり好ましくない。

*る。
実施例1

以下、本発明を実施例を参照しながら、さらに説明す*

スチレン-アクリル酸ブチル(共重合重量比=8:2)共重合体	100重量部
磁性体(マグネタイト)	60重量部
離型剤(ポリプロピレンワックス)	3重量部
荷電制御剤(モノアゾ染料のクロム錯体)	2重量部

上記混合物を160℃に加熱した2軸ルーダーにて熔融混練した後に冷却し、冷却物をハンマーミル(機械式粉碎機)にて、開口径2mmのメツシユをパス程度まで粗粉碎し、次いでジェットミル(風力式粉碎機)にて、10μ程度まで微粉碎した。微粉碎品をDS分級器(風力式分級器)にてコールターカウンターにて測定した体積平均粒径が11.5μmとなる様に分級して、負荷電性の絶縁性磁性トナーを調製した。

該絶縁性磁性トナーは、鉄粉キャリアに対するトリボ電荷量がブローオフ法による測定で-13μc/gであった。

該負帯電性磁性トナー100重量部に対して、メチルメタクリレートモノマー由来の構造単位を主構成成分とした共重合体の球状の正帯電性樹脂粒子(平均径0.4μm, トリボ電荷量+400μc/g, 真球度約1.0, 含窒素化合物を含有, 比電気抵抗値 $6.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$; 日本ペイント製PTP-2)を0.4重量部および疎水性シリカ微粉末(BET比表面積130m²/gの乾式シリカをヘキサメチルジシラザンで処理し後に、ジメチルシリコンで処理したもの; 疎水化度95%, トリボ電荷量-190μc/g) 0.4重量部を加えて、ヘンシエルミキサーで混合し、一成分現像剤とした。

得られた現像剤を市販の複写機FC-5(キヤノン社製:OPC積層型負帯電感光体, ドラム直径φ30を使用した曲率分離タイプ, -1.0kVをバイアス印加した除電針)を反転現像用に改造し(第1図参照)、V_{pr}が-700Vであり、

$$\left| \frac{V_{tr}}{V_{pr}} \right|$$

が1.0である転写条件(V_{tr}=+700V)下、感光ドラムと現像ドラム(磁石内包)上の現像剤層を非接触に間隙を設定し、交流バイアス(f=1,800Hz, V_{pp}=1,600V)および直流バイアス(V_{DC}=-500V)とを現像ドラムに印加としながら画出しを行なった。画出しされ、加熱加圧ローラ定着されたトナー定着画像を下記の如く評価した。結果を第1表に示す。

(1) 画像濃度: 通常の複写機用普通紙(75g/m²) 1,000枚通紙時の画像濃度維持により評価した。

○(良): 1.35以上, △(可): 1.0~1.34,

×(不可): 1.0以下

(2) 転写状態: 転写条件として厳しい、120g/m²の厚紙を通紙し、転写抜け状態により評価した。

○: 良好, △: 実用可, ×: 実用不可

(3) 巻付状態: 50g/m²の薄紙を1,000枚通紙し、紙詰りの発生状態を評価した。

○: 1回以内/1,000枚, △: 2~4回/1,000枚,

×: 5回以上/1,000枚

(4) 紙跡: 全ベタ画像を出力し、その均一性により評価した。

○: 濃度差0.05以内, △: 同0.06~0.15,

×: 同0.16以上

(5) 画像品質: トナーの飛び散り、ガサツキ等を目視で評価した。

○: 良好, △: 実用可, ×: 実用不可

実施例2

転写条件を、V_{tr}/V_{pr}の比が-0.5になるように変更する以外は、実施例1と同様にして画出しをおこなった。結果を第1表に示す。

実施例3

転写条件を、V_{tr}/V_{pr}の比が-0.6になるように変更する以外は、実施例1と同様にして画出しをおこなった。結果を第1表に示す。

実施例4

転写条件を、V_{tr}/V_{pr}の比が-2.0になるように変更する以外は、実施例1と同様にして画出しをおこなった。結果を第1表に示す。

40 実施例5

正帯電性の樹脂粒子として、平均粒径が0.1μmであり、トリボ帯電量が+450μc/gである球状樹脂粒子を使用することを除いて、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例1と同様にして画出しをおこない評価した。結果を第1表に示す。

実施例6

正帯電性の樹脂粒子として、平均粒径が1.0μmであり、トリボ帯電量が+380μc/gである球状樹脂粒子を使用することを除いて、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例1と同様にして画出しをおこない評価し

た。結果を第1表に示す。

実施例7

正帯電性の樹脂粒子として、平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ であり、トリボ帯電量が $+50\mu\text{C/g}$ である球状樹脂粒子を使用することを除いて、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例1と同様にして画出しをおこない評価した。結果を第1表に示す。

実施例8

正帯電性の樹脂粒子として、平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ であり、トリボ帯電量が $+600\mu\text{C/g}$ である球状樹脂粒子を使用することを除いて、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例1と同様にして画出しをおこない評価した。結果を第1表に示す。

実施例9

正帯電性の樹脂粒子として、平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ であり、トリボ帯電量が $+400\mu\text{C/g}$ である球状樹脂粒子を0.1重量部使用することを除いて、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例1と同様にして画出しをおこない評価した。結果を第1表に示す。

実施例10

* 正帯電性の樹脂粒子の添加量を2.0重量部にすること
を除いて、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例1と同様にして画出しをおこない評価した。結果を第1表に示す。

比較例1

正帯電性の樹脂粒子を使用しないことを除いて、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例1と同様にして画出しをおこない評価した。結果を第1表に示す。

比較例2

正帯電性の樹脂粒子として、平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ であり、トリボ帯電量が $+800\mu\text{C/g}$ である球状樹脂粒子を0.4重量部使用することを除いて、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例1と同様にして画出しをおこない評価した。結果を第1表に示す。

比較例3

正帯電性の樹脂粒子として、平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ であり、トリボ帯電量が $+30\mu\text{C/g}$ である球状樹脂粒子を0.4重量部使用することを除いて、実施例1と同様にして現像剤を調製し、実施例1と同様にして画出しをおこない

* 20 評価した。結果を第1表に示す。

第 1 表

	転写条件	樹脂粉条件			評価				
	V_{tr}/V_{pr}	粒径 (μ)	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	添加量 (重量部)	画像濃度	転写	巻付	紙跡	画像品質
実施例-1	-1.0	0.4	400	0.4	○	○	○	○	○
実施例-2	-0.5	0.4	400	0.4	○	△	○	○	△
実施例-3	-1.6	0.4	400	0.4	○	○	○	△	○
実施例-4	-2.0	0.4	400	0.4	○	○	△	△	△
実施例-5	-1.0	0.1	450	0.4	○	△	○	○	○
実施例-6	-1.0	1.0	380	0.4	△	○	○	○	○
実施例-7	-1.0	0.4	50	0.4	○	△	○	○	△
実施例-8	-1.0	0.4	600	0.4	△	○	○	○	△
実施例-9	-1.0	0.4	400	0.1	○	△	○	○	○
実施例-10	-1.0	0.4	400	2.0	△	○	○	○	△
比較例-1	-1.0	—	—	—	○	×	○	○	○
比較例-2	-1.0	0.05	800	0.4	○	×	○	○	×
比較例-3	-1.0	1.5	30	0.4	×	×	○	○	×

実施例11

スチレン-ブチルアクリレート共重合体樹脂	100重量部
マグネタイト	60重量部
ネガ系荷電制御剤	2重量部
低分子量ポリプロピレン	4重量部

上記材料を混練、粉碎、分級して体積平均粒径 $12\mu\text{m}$ の負帯電性の一成分磁性トナー（トリボ帯電量 $-10\mu\text{C/g}$ ）を得た。

該トナーに球状樹脂微粒子（PMMA、粒径 0.4μ 、比抵抗

10⁹Ω・cm,トリボ帯電量+450μc/g)を0.5重量部、シリコンオイル処理シリカ(トリボ帯電量-200μc/g)を0.4重量部をヘンシエルミキサーで混合し、負帯電性の一成分磁性現像剤を得た。これを市販の反転現像方式であり、V_{tr}/V_{pr}が-1.0であるLBP-SX(キヤノン製)レーザービームプリンターを用いて常温常湿(23℃,65%RH)にて4,000枚のプリントアウト耐久試験を行なった。結果を第2表に示す。

実施例12

樹脂微粒子の帯電量を+300μc/g以外は実施例11と同様の現像剤を用いてプリントアウト耐久試験を行なった。結果を第2表に示す。

実施例13

樹脂微粒子の帯電量を+100μc/g以外は実施例11と同様の現像剤を用いた。結果を第2表に示す。

第 2 表

	スタート		2,000枚		4,000枚	
	D _{max}	中抜け	D _{max}	中抜け	D _{max}	中抜け
実施例11	1.31	◎	1.36	◎	1.38	○
実施例12	1.30	◎	1.36	○	1.38	○
実施例13	1.27	◎	1.32	○	1.35	○

(記) 中抜けの評価は厚紙(ハガキ)における文字部の抜けで評価した。

実施例14

スチレン-ブチルアクリレートジビニルベンゼン共重合体樹脂(モノマ重量比1:2.5:0.5;重量平均分子量(MW)29万)	100重量部
磁性酸化鉄(粒径0.2μ)	55重量部
モノアゾ染料のクロム錯体	1重量部
低分子量ポリプロピレン(MW:7000)	4重量部

上記材料を溶融、混練、粉碎、分級して体積平均粒径11μmの負帯電性磁性一成分トナー(トリボ電荷量-11μc/g)を得た。該トナー100重量部にジメチルシリコンオイルで処理したシリカ微粉体(疎水化度98%,トリボ帯電量-200μc/g)0.4重量部およびメチルメタクリレートモノマーを主成分とした組成物から調製された樹脂微粒子(トリボ帯電量+350μc/g,平均粒径0.5μm)0.2重量部を添加し混合して負帯電性の一成分系現像剤を

得た。

該現像剤を市販のレーザービームプリンタLBP-SX(キヤノン製)を用い、常温常湿(20℃,60%RH)、低温低湿(15℃,10%RH)、高温高湿(35℃,85%RH)の各環境下において評価を行なった。その結果、厚紙カブリのないかつ環境依存性のない耐久性のある良好な画像が得られた。

実施例15

実施例14の樹脂微粒子の添加量を0.5部にした以外は全く同様の現像剤を得た。

実施例16

実施例14のシリカ微粒子に変えてオレフィン変性シリコンオイルで処理したシリカ微粉体(疎水化度99%,トリボ帯電量-150μc/g)を0.5部添加した以外は実施例14と同様の現像剤を得た。

第 3 表

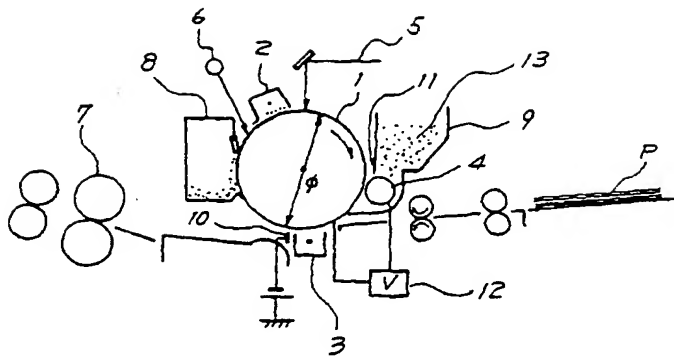
	シリカ微粉体添加量/疎水化度	ボジ微粒子添加量	画像濃度	厚紙カブリ
実施例14	0.4部/98%	0.2部	1.32	良好
実施例15	0.4部/98%	0.05部	1.29	良好
実施例16	0.5部/99%	0.2部	1.34	良好

【図面の簡単な説明】

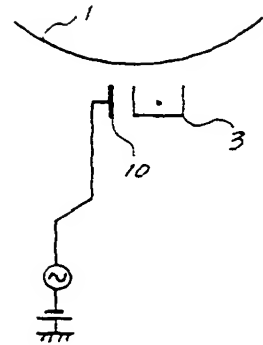
添付図面中、第1図は本発明の実施例で使用した画像形成装置を概略的に示した図であり、第2図は、除電ブラシに交流バイアスおよび直流バイアスを印加している転写部分を拡大している図を示し、第3図は粉体の比電気抵抗値を測定するための測定装置を概略的に示した図である。

- 1……感光ドラム
- 2……一次帯電器
- 3……転写帯電器
- 4……現像スリーブ
- 5……露光
- 6……イレース露光
- 7……加熱加圧ローラ定着器
- 8……ブレードクリーニング装置
- 9……現像器
- 10……除電ブラシ
- 11……ブレード
- 12……バイアス印加手段

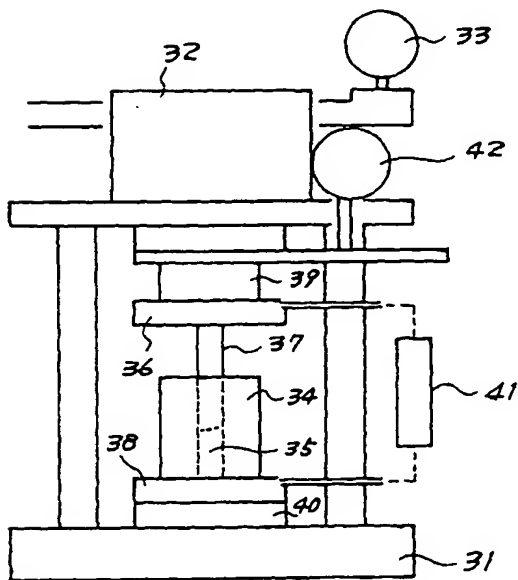
【第1図】



【第2図】



【第3図】



フロントページの続き

(72)発明者 越智 寿幸
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(72)発明者 大野 学
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(72)発明者 桑嶋 哲人
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

- (56) 参考文献
- 特開 昭54-30039 (J P, A)
 - 特開 昭53-106035 (J P, A)
 - 特開 昭61-59361 (J P, A)
 - 特開 昭60-169872 (J P, A)
 - 特開 昭60-186853 (J P, A)
 - 特開 昭63-52151 (J P, A)
 - 特開 昭60-186876 (J P, A)
 - 特開 昭60-186875 (J P, A)
 - 特開 昭60-186866 (J P, A)